

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/075111 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B05D 3/04**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050040

(22) Date de dépôt international :  
24 janvier 2005 (24.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0450155 28 janvier 2004 (28.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE**

**ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

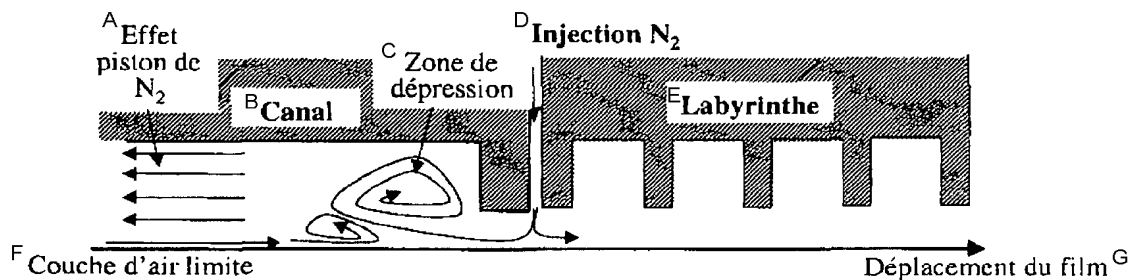
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
**COEURET, François** [FR/FR]; 63 boulevard Beethoven, Résidence les Symphonies, F-78280 Guyancourt (FR).  
**RAMES-LANGLADE, Géraldine** [FR/FR]; 66 rue Rieussec, F-78220 Viroflay (FR). **SPIZZICA, Andrea** [IT/IT]; Via Roggia Renatella, 2/C, I-20063 Cernusco Sul Naviglio (IT).

(74) Mandataire : **MELLUL-BENDELAC, Sylvie**; L'AIR LIQUIDE SA, Direction de la Propriété Intellectuelle, 75 quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ULTRAVIOLET CROSSLINKING EQUIPMENT UNDER CONTROLLED ATMOSPHERE

(54) Titre : EQUIPEMENT DE RETICULATION ULTRAVIOLETTE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE



- A ... N<sub>2</sub> PISTON EFFECT
- B ... CHANNEL
- C ... VACUUM ZONE
- D ... N<sub>2</sub> INJECTION
- E ... LABYRINTH
- F ... LIMIT AIR LAYER
- G ... FILM MOVEMENT

(57) Abstract: The invention concerns an installation wherein is performed a crosslinking operation for a coating such as an ink or a varnish through ultraviolet radiation or electronic beam, in the presence of a gas mixture with controlled oxygen residual content. The installation comprises a chamber including one or more UV lamps or a source of accelerated electrons, required for performing the crosslinking operation, and is characterized in that it comprises an input device adjacent the chamber comprising at least the following three components, viewed successively by the product moving to be treated: a labyrinth system, means for injecting an inert gas forming a gas knife and a channel.

(57) Abrégé : Une installation dans laquelle est réalisée une opération de réticulation d'un enduit tel qu'une encre ou un vernis par rayonnement Ultra Violet ou par faisceau d'électrons, en présence d'un mélange gazeux à teneur résiduelle en oxygène contrôlée, l'installation comprenant une

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/075111 A1



- (81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

enceinte qui comprend une ou plusieurs lampes UV ou une source d'électrons accélérés, nécessaires à la réalisation de l'opération de réticulation, et se caractérisant en ce qu'elle comporte un dispositif d'entrée attenante à l'enceinte comprenant au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un système de labyrinthe, des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux et un canal.

## Equipement de réticulation ultraviolette sous atmosphère contrôlée

L'invention concerne les installations dans lesquelles sont réalisées des opérations nécessitant un contrôle de l'atmosphère à l'intérieur d'une enceinte, et concerne en particulier le domaine des opérations de réticulation d'un enduit (par exemple une encre ou un vernis) par rayonnement Ultra Violet (« UV Curing » dans la littérature) ou par faisceau d'électrons (« Electron Beam » dans la littérature) en présence d'une atmosphère contrôlée, le plus souvent un mélange gazeux inerte, par exemple à base d'azote, de CO<sub>2</sub>, d'argon etc...ou de mélanges de tels gaz.

Il faut rappeler que l'utilisation de produits de transformation capables de durcir (réticuler) par rayonnements UV ou faisceaux d'électrons (EB), tels que les colles, les vernis de protection, les laques, les encres et les peintures, est largement répandue de nos jours dans l'impression et le vernissage de surface. En effet, par rapport aux produits conventionnels à base de solvants organiques et aqueux, ces produits présentent des avantages sur le plan technique (réticulation rapide, retrait de matière moindre, qualité du produit fini et nettoyage facile des clichés d'impression) et écologique (résines constituées de 100% de matière sèche et réduction de la consommation d'énergie).

L'étape de réticulation devant être industriellement réalisée en continu 24h/24, l'enceinte qui comprend une ou plusieurs lampes UV est un système ouvert. Par conséquent, le mécanisme de réticulation qui a lieu dans la zone irradiée par la lampe UV est réalisé dans l'air atmosphérique. Cette étape est réalisée industriellement à des vitesses de défilement allant de 10 à plusieurs centaines de m/min selon l'application.

La majorité des produits qui réticulent par rayonnement UV sont des systèmes radicalaires. En plus des constituants chimiques de base, tels qu'un prépolymère, un diluant réactif et des additifs, la formulation contient un photoamorceur (PA). Ce photoamorceur, sous l'action des UV, génère des radicaux libres (étape a) qui vont initier les réactions de polymérisation radicalaire selon les différentes étapes décrites selon le schéma 1 ci-

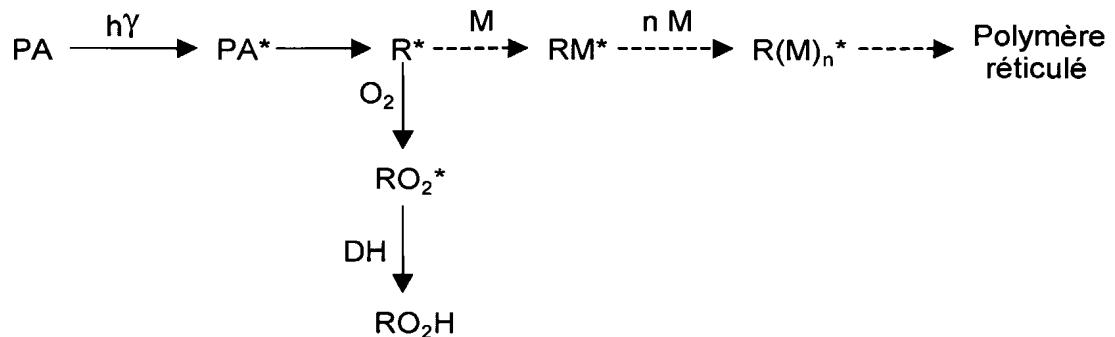
dessous. Les radicaux ( $R^{\bullet}$ ) réagissent avec les fonctions réactives (M) du prépolymère et du diluant, et initient la réaction de polymérisation (étape b). Comme les fonctions réactives sont à la fois contenues dans le prépolymère et le diluant, la propagation (étape c) de la réaction de polymérisation se développe dans les trois dimensions. De cette façon, la terminaison (étape d) de la chaîne polymérique conduit à un réseau polymérique fortement réticulé ( $R(M)_n$ ).



**Schéma 1:** Réactions de la photopolymérisation radicalaire d'une résine UV

Aujourd'hui, les équipements industriels ultra-violet fonctionnent en système ouvert et ces réactions de photopolymérisation radicalaire se produisent à l'air atmosphérique. Or, tous les radicaux ( $R^{\bullet}$ ,  $RM^{\bullet}$  et  $R(M)_n^{\bullet}$ ) intervenant dans le processus de réticulation sont très réactifs vis à vis de l'oxygène de l'air. Ces radicaux réagissent avec l'oxygène pour former des peroxydes ( $RO_2^{\bullet}$ ) et des hydroperoxydes ( $ROOH$ ) réduisant ainsi l'efficacité des réactions de photopolymérisation radicalaire (voir schéma 2 ci-dessous). L'oxygène interfère à différents niveaux du mécanisme chimique décrit ci-dessus avec comme effet la réduction de la quantité de radicaux libres (étape a), l'empêchement de l'amorçage de la polymérisation (étape b) et la terminaison prématurée de la formation de chaînes polymériques (étape d).

Ces phénomènes se produisent avec l'oxygène présent initialement dans la formulation et avec l'oxygène atmosphérique qui diffuse au cours de l'exposition UV à travers le film de la résine UV. L'oxygène peut ainsi ralentir ou inhiber totalement la réaction de polymérisation radicalaire. L'effet inhibiteur de l'oxygène est d'autant plus marqué que l'épaisseur des couches de résines UV est de faible épaisseur.



**Schéma 2:** Réactions de l'inhibition de l'O<sub>2</sub> (DH est le diluant ou le prépolymère)

Les conséquences pratiques de ces phénomènes sont :

- la non polymérisation du revêtement UV,
- la formation de chaînes courtes, donc d'un film d'encre, d'adhésif, de vernis de qualité médiocre,
- la formation d'oligomères labiles, générateurs de dis-qualité (aspect, odeur, problèmes d'hygiène si contact alimentaire avec le substrat par exemple),
- la formation de peroxydes (RO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) et d'hydroperoxydes (RO<sub>2</sub>H) responsables en partie du jaunissement du produit.

On conçoit donc bien l'importance de la composition atmosphérique à l'intérieur d'une enceinte de réticulation de résines par rayonnements UV et plus particulièrement de l'absence d'oxygène dans la zone UV. Par conséquent, il est indispensable pour certaines applications de disposer d'un équipement capable de réduire considérablement la concentration d'oxygène à l'intérieur d'une enceinte UV, et plus spécifiquement dans la zone où ont lieu les réactions de photopolymérisation radicalaire. Cet équipement permettra d'optimiser l'étape de durcissement des résines UV.

On peut recenser un certain nombre de solutions existantes permettant de remédier aux inconvénients liés à la présence d'oxygène lors de la réticulation de résines UV.

Une première solution consiste à augmenter l'intensité des lampes UV afin d'augmenter la production des radicaux libres (selon la réaction a, schéma 1). Ces radicaux, produits en plus grande quantité, réagissent avec l'oxygène présent dans la zone réactionnelle et réduisent la concentration en oxygène de l'enceinte et donc l'effet inhibiteur de l'oxygène.

Cette solution, bien que facile à mettre en œuvre, entraîne une consommation d'électricité plus élevée et donc un coût énergétique supplémentaire non négligeable car la puissance des lampes utilisées est habituellement d'environ 20 kW. D'autre part, une augmentation de l'intensité des lampes va produire une augmentation de la température à l'intérieur de l'enceinte (zone réactionnelle) et donc un risque de dégradation thermique de l'enduit.

Une deuxième solution consiste à introduire dans la formulation des quantités élevées de photo-amorceurs et de molécules (synergistes) dont le rôle consiste à réagir avec, et donc éliminer, l'oxygène présent dans la zone réactionnelle. Même si ces produits sont de plus en plus performants, on estime que, dans les formulations courantes, 80% des photoamorceurs et des synergistes réagissent avec l'oxygène et servent donc à le détruire, les 20% restant servent à assurer la réticulation des résines UV.

Or, ces produits chimiques constituent la partie la plus onéreuse de la formulation et de plus, ils peuvent être nocifs et leur utilisation peut induire un jaunissement de la résine réticulée ainsi qu'une très forte odeur.

Enfin, une troisième solution consiste à éliminer l'oxygène résiduel présent dans la zone réactionnelle et à remplacer cet oxygène par un gaz inerte tel que l'azote. Cette solution nécessite de modifier l'enceinte, système ouvert, où a lieu la réticulation de la résine et à l'équiper d'un dispositif permettant d'opérer sous atmosphère contrôlée inerte. La réticulation de résines UV sous atmosphère contrôlée d'azote présente de multiples avantages puisque l'absence d'oxygène dans la zone UV permet d'augmenter la vitesse de réticulation, de réduire l'intensité lumineuse des lampes UV ou le nombre de lampes UV utilisées, de réduire la quantité de photoamorceurs et de synergistes introduits dans la formulation et de réduire

la formation de sous-produits (tels que les peroxydes et les hydroperoxydes) tout en obtenant un produit fini de très grande qualité.

Par ailleurs il faut signaler que de telles conditions de travail sous atmosphère inerte présentent l'avantage de limiter la formation d'ozone dans l'enceinte.

Le document WO 0014468 a par exemple proposé un équipement qui permet de fonctionner avec environ 50 ppm d'oxygène résiduel dans la zone réactionnelle, à des vitesses atteignant plusieurs centaines de mètres par minute. Cet équipement est caractérisé par la présence de deux blocs d'injection de gaz placés en entrée et en sortie de l'enceinte UV. Chacun de ces blocs comprend deux systèmes d'injection de gaz ; la première injection, placée aux extrémités de l'enceinte, a pour fonction de s'opposer à toute entrée d'air dans l'enceinte et la deuxième injection, placée vers l'intérieur de l'enceinte, a pour fonction de remplir l'enceinte avec de l'azote. Le premier système d'injection est une fente orientée de façon à ce que le flux de gaz soit dirigé vers l'extérieur de l'enceinte. Le deuxième système d'injection est un tube possédant des pores orientés de façon à ce que le flux de gaz soit dirigé vers l'intérieur de l'enceinte. La largeur de la fente ainsi que les angles d'orientation des deux systèmes d'injection sont modifiables et dépendent des conditions opératoires.

Toutefois, les débits de gaz nécessaires à une faible concentration en oxygène résiduel en fonction des vitesses utilisées sont très élevés (voire considérables). A titre d'exemple, à 200 m/min, la quantité d'azote doit être de 140 normaux m<sup>3</sup>/h pour une concentration inférieure à 50 ppm. De plus, le rejet d'une quantité élevée d'azote à l'extérieur de l'enceinte UV dans la zone de travail nécessite un système d'aspiration efficace pour éviter un risque d'asphyxie par anoxie.

On peut aussi signaler que la Demanderesse a proposé dans le document WO 02/40738 un équipement permettant le contrôle et la gestion des gaz lors d'opérations nécessitant un contrôle de l'atmosphère à l'intérieur d'une enceinte. Les opérations visées par ce document antérieur étaient notamment les traitements de surface par décharge électrique à

pression atmosphérique en présence d'un mélange gazeux et sous atmosphère contrôlée, ou encore des opérations de type « UV et EB curing ». Selon ces travaux antérieurs, l'équipement recommandé comprend :

- des dispositifs d'entrée et de sortie attenants à l'enceinte pour s'opposer respectivement à une entrée d'air dans l'enceinte et à une sortie d'effluents gazeux de celle-ci ;
- un dispositif d'aspiration comportant une conduite débouchant dans l'enceinte ; et
- des moyens de régulation du débit de gaz aspiré par ledit dispositif d'aspiration afin de maintenir entre l'intérieur de l'enceinte et l'atmosphère environnante une différence de pression approximativement nulle.

Chacun des dispositifs d'entrée et de sortie est typiquement constitué (voir figure 1 ci-dessous, on peut aussi se reporter à la figure 2 dudit document WO 0240738) de trois composants positionnés en série et vus successivement par le substrat traité : un canal, une fente d'injection de gaz et un « labyrinthe ». La notion de « labyrinthe » est bien détaillée dans ce document antérieur, et concerne en fait un système de gorges ouvertes en vis-à-vis de l'espace intérieur (gap) du dispositif d'entrée (ou de sortie) concerné (dans lequel circule le substrat à traiter) et formant un labyrinthe.

Le canal, séparé de la fente d'injection de gaz par une cloison, est ouvert en vis-à-vis de l'espace intérieur du dispositif d'entrée ou de sortie concerné.

Le gaz (azote) injecté au travers de la fente va permettre de décoller la couche limite d'air entraîné à la surface du film. En effet, le labyrinthe en créant une zone de surpression (perte de charge élevée) dans le sens de défilement du film oblige l'azote à aller vers l'amont c'est à dire dans le canal. Ce phénomène est favorisé par une perte de charge plus faible au niveau du canal. Cette turbulence dans le canal crée une zone de faible dépression à la surface du film qui arrache la couche limite d'air situé à la surface du film. Puis le flux d'azote dans le canal devient laminaire et forme un effet piston qui s'oppose au flux d'air et le repousse. La combinaison de



ces trois éléments (canal, couteau d'azote, labyrinthe) permet, en entrée, d'empêcher l'air d'entrer à l'intérieur de l'enceinte tout en minimisant la consommation d'azote. Le même joint labyrinthe placé en sortie permet d'empêcher les effluents gazeux de sortir de l'enceinte.

Cet équipement a montré une remarquable efficacité puisqu'il permet d'effectuer un traitement de surface de film en présence d'une concentration d'oxygène ne dépassant pas 50 ppm avec des débits d'azote acceptables.

L'utilisation de cet équipement antérieur pour réduire la concentration en oxygène lors de la réticulation de revêtements par des rayonnements UV a bien entendu été envisagée. Cependant il est apparu clairement que pour au moins les raisons suivantes, cet équipement n'était pas optimisé pour répondre à cet objectif technique : d'une part le procédé de réticulation UV n'inclut pas de traitement de surface et ne nécessite donc pas l'injection d'un gaz de traitement à base d'azote à l'intérieur de l'enceinte. Mais d'autre part l'absence de formation d'effluents gazeux nocifs dans la zone UV ne rend pas indispensable l'utilisation d'un système d'aspiration central pour les évacuer, système d'aspiration qui est en général, en conséquence, absent de telles installations.

Il est donc apparu que des modifications sensibles de cet équipement antérieur étaient recommandées pour répondre à cette nouvelle problématique technique.

A titre illustratif, il a été réalisé un essai de contrôle de l'atmosphère sur un prototype industriel du type de celui représenté en figure 1, dans les conditions détaillées ci-après. Dans tout ce qui suit les débit de gaz seront exprimés en Normaux Litres par  $m^2$  de substrat traité (et non pas comme traditionnellement en  $m^3/h$ ), ce qui est très avantageux pour pouvoir comparer des machines à laizes différentes.

Les conditions opératoires adoptées sont donc les suivantes :

- la présence des dispositifs d'entrée-sortie à trois composants (canal, fente d'injection et labyrinthe) tels que décrits précédemment en relation avec la figure 1 ;

- aucune injection de gaz de traitement dans l'enceinte ;
- le système d'aspiration centrale était arrêté, de même que le système de régulation de la pression.

Dans de telles conditions opératoires, les essais ont consisté à mesurer la concentration d'oxygène à l'intérieur de l'enceinte et à environ 0,8 mm de la surface du rouleau en injectant environ 1,4 normaux l/m<sup>2</sup> d'azote dans chaque dispositif d'entrée/sortie, avec une laize de 700 mm se déplaçant à des vitesses comprises entre 50 et 250 m/min. Les résultats des mesures montrent que la concentration en oxygène se situe entre 6000 et 8000 ppm selon la vitesse utilisée (ces résultats sont représentés sur la figure 4 ci-dessous). L'utilisation de débits d'azote plus élevés (3,25 Normaux litres/m<sup>2</sup> dans chaque dispositif d'entrée/sortie) permet de réduire cette concentration à environ 3000 ppm.

Les résultats montrent clairement que l'utilisation de ces dispositifs antérieurs ne permet pas l'obtention d'une concentration résiduelle en oxygène suffisamment faible pour bon nombre des applications envisagées. Et l'on voit notamment que même en ayant supprimé la dépression à l'intérieur de l'enceinte créée par l'aspiration centrale, ces systèmes sont insuffisamment performants dans les conditions opératoires (notamment de vitesse de défilement) testées.

On peut avancer l'hypothèse que ce résultat peut s'expliquer par la suppression de l'injection du mélange de gaz de traitement à l'intérieur de l'enceinte, qui participe à l'obtention d'une faible concentration en oxygène, mélange de traitement dont l'injection avait été arrêtée pour ces essais (fort logiquement puisque l'application visée ici est une application de réticulation UV).

La présente invention s'attache donc à proposer un nouvel équipement de réticulation Ultra Violette ou par faisceau d'électrons, dont la conception permet de réduire sensiblement la concentration d'oxygène régnant à l'intérieur de l'enceinte.

L'équipement selon l'invention est basé sur l'utilisation de deux dispositifs en entrée et en sortie d'enceinte (voir figure 2 ci-dessous) :

- le dispositif d'entrée est constitué d'au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un système de labyrinthe, une fente d'injection de gaz et un canal.

- le dispositif en sortie d'enceinte est avantageusement constitué d'au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un canal, une fente d'injection de gaz et un système de labyrinthe.

A titre illustratif les valeurs suivantes de géométrie ont été notamment jugées satisfaisantes :

- Hauteur des gorges des labyrinthes égale à 4.5 mm.
- Largeur des dents des labyrinthes égale à 2 mm.
- Largeur des gorges des labyrinthes égale à 5 mm.
- Hauteur des canaux égale à 3 mm.
- Longueur des canaux égale à 38 mm.

La longueur du canal respecte préférentiellement la règle suivante :

Longueur  $\approx 6 \times$  hauteur du canal.

La hauteur du canal est avantageusement comprise entre 3 et 5 mm.

Dans cette configuration (disposition et géométrie des composants), le dispositif en entrée d'enceinte a, on peut penser, une double fonction : du fait de la perte de charge créée par le labyrinthe d'entrée, l'azote injecté a tendance à se diriger vers l'intérieur de la chambre (enceinte) de réticulation, et permet de minimiser très fortement l'entrée d'air dans cette même enceinte. De même pour ce qui est du dispositif en sortie d'enceinte qui permet de diriger de l'azote vers l'intérieur de l'enceinte et de limiter les rejets de gaz vers l'extérieur.

Dans ce qui vient d'être décrit ci-dessus, il faut souligner que le dispositif d'entrée joue un rôle primordial, quant au dispositif de sortie, si sa présence pourrait être occultée ou à tout le moins simplifiée dans sa structure pour certaines applications moins exigeantes (comme on va le voir ci-dessous), sa présence est fortement recommandée afin de travailler dans des conditions optimales d'atmosphère.

La présente invention concerne alors une installation de réticulation d'un enduit tel qu'une encre ou un vernis par rayonnement Ultra Violet ou par faisceau d'électrons, en présence d'un mélange gazeux à teneur résiduelle en oxygène contrôlée, l'installation comprenant une enceinte qui comprend une ou plusieurs lampes UV ou une source d'électrons accélérés, nécessaires à la réalisation de l'opération de réticulation, se caractérisant en ce qu'elle comporte un dispositif d'entrée attenant à l'enceinte comprenant au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un système de labyrinthe, des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux et un canal.

L'installation selon l'invention pourra par ailleurs adopter l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- l'installation comporte un dispositif de sortie attenant à l'enceinte et constitué d'au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un canal (« canal de sortie »), des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux et un moyen de création d'une perte de charge tel qu'un profilé lisse, la distance entre le profilé lisse et la surface de l'enduit étant inférieure à la hauteur dudit canal.

- l'installation comporte un dispositif de sortie attenant à l'enceinte et constitué d'au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un canal, des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux et un système de labyrinthe.

- ledit dispositif d'entrée comprend au moins les cinq composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un canal, une 1<sup>ere</sup> fente d'injection de gaz, un labyrinthe, une 2<sup>d</sup> fente d'injection de gaz, suivie d'un second canal.

- lesdits moyens pour injecter du gaz inerte en formant un couteau gazeux comprennent une fente d'injection de gaz à parois planes débouchant à l'intérieur du dispositif d'entrée ou de sortie concerné.

- le rapport entre la longueur et la hauteur d'au moins l'un desdits canaux est au moins égal à 3, préférentiellement au moins égal à 6.

La notion de « labyrinthe » et de « canal » selon la présente invention fait référence aux notions de « labyrinthe » et de « canal » déjà utilisées dans le document antérieur WO 02/40738 déjà discuté plus haut, également au nom de la Demanderesse.

Et donc comme bien figuré sur les figures ci-dessous, la notion de « labyrinthe » concerne un système de gorges ouvertes en vis-à-vis de l'espace intérieur du dispositif d'entrée ou de sortie concerné et formant un labyrinthe.

La figure 3 ci-après rapporte le résultat d'essais de mise en œuvre d'un équipement conforme à l'invention, comportant les systèmes d'entrée/sortie décrits dans le cadre de la figure 2, essais qui ont consisté à mesurer la teneur en oxygène au milieu de l'enceinte, à environ 5 mm du rouleau traité, pour des vitesses comprises entre 50 et 250 m/min et des injections d'azote dans chacun des dispositifs d'entrée/sortie d'environ 1,4 à 3,25 Normaux Litres/m<sup>2</sup>. (l'abréviation « NI/m<sup>2</sup> » utilisée sur les figures doit être comprise comme désignant effectivement des Normaux Litres/m<sup>2</sup> de substrat traité).

On note donc sur la figure 3 la présence de trois courbes :

- la courbe en « ♦ » pour un débit global (entrée + sortie) voisin de 2,8 Normaux Litres /m<sup>2</sup> ;
- la courbe en « ■ » pour un débit global (entrée + sortie) voisin de 4,64 Normaux Litres /m<sup>2</sup> ;
- la courbe en « ▲ » pour un débit global (entrée + sortie) voisin de 6,5 Normaux Litres /m<sup>2</sup> .

Les résultats des mesures montrent que la teneur en oxygène varie d'environ 34 à 380 ppm selon les conditions de vitesse et de débits d'azote pratiqués.

Ces essais démontrent qu'une atmosphère inerte d'azote comportant moins de 50 ppm d'oxygène résiduel a été obtenue dans l'enceinte de l'équipement conforme à la présente invention, avec une consommation de gaz tout à fait acceptable puisque comprise entre 4,6 et 6,5 Normaux Litres /m<sup>2</sup>.

Cette amélioration est très significative par rapport aux solutions existantes énumérées précédemment.

Ainsi la figure 4 permet de visualiser les résultats déjà évoqués plus haut, tels qu'obtenus avec un équipement antérieur muni de dispositifs à l'entrée et à la sortie conformes à la figure 1.

On note donc sur la figure 4 la présence de trois courbes :

- la courbe en « ◆ » pour un débit global (entrée + sortie) voisin de 2,8 Normaux Litres /m<sup>2</sup> ;
- la courbe en « ■ » pour un débit global (entrée + sortie) voisin de 4,6 Normaux Litres /m<sup>2</sup> ;
- la courbe en « ▲ » pour un débit global (entrée + sortie) voisin de 6,5 Normaux Litres /m<sup>2</sup>.

Comme on l'avait déjà indiqué plus haut, ces résultats de mesures montrent que la concentration en oxygène se situe entre 6000 et 8000 ppm selon la vitesse utilisée pour le débit global de 2,8 Normaux Litres /m<sup>2</sup>. L'utilisation de débits d'azote plus élevés (3,25 Normaux Litres /m<sup>2</sup> dans chaque dispositif d'entrée/sortie, débit global de 6,5 Normaux Litres /m<sup>2</sup>) permet de réduire cette concentration à environ 3000 ppm.

La figure 5 permet quant à elle de visualiser une comparaison des résultats obtenus dans le cadre de la figure 3 avec ceux obtenus dans le cadre de la figure 4. L'axe en ordonnées représente la réduction (en %) de la teneur en oxygène réalisée grâce à l'équipement conforme à l'invention.

La réduction du taux d'oxygène « dO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> » exprimée en % est définie par la relation suivante :

$$dO_2/O_2 = ((O_2 \text{ figure 4} - O_2 \text{ figure 3}) / O_2 \text{ figure 4}) \times 100$$

On constate alors que la réduction du taux d'oxygène résiduel dans l'enceinte est d'au moins 94% avec les mêmes paramètres de vitesse et de débits d'azote, elle atteint même 98 à 99 % dans le cas des débits les plus élevés.

Les figures 6 et 7 illustrent une autre configuration d'équipement conforme à l'invention.

Dans cette configuration, le dispositif en entrée d'enceinte (représenté en figure 6) a été modifié, il est ici constitué de cinq composants. Successivement : un canal, une (1<sup>ere</sup>) fente d'injection de gaz, un labyrinthe, une (2<sup>d</sup>) fente d'injection de gaz suivie d'un autre canal.

Pour sa part le dispositif de sortie d'enceinte (figure 7) est identique à celui de la figure 2, tel que constitué de trois composants successifs : un canal, une fente d'injection d'azote suivie d'un labyrinthe.

L'orientation des fentes d'injection d'azote par rapport au rouleau est, pour le mode de réalisation représenté, d'environ 90° pour la 1<sup>ere</sup> fente du dispositif d'entrée et de 45° pour la 2<sup>d</sup> fente du dispositif d'entrée. La largeur des fentes est respectivement voisine de 0,2 mm pour la 1<sup>ere</sup> fente et 0,4 mm pour la 2<sup>d</sup> fente. La distance entre le dispositif d'entrée et le rouleau est voisine de 0,8 mm.

L'orientation de la fente d'injection d'azote du dispositif de sortie est d'environ 90° par rapport au rouleau et sa largeur d'environ 0,3 mm. La distance entre le dispositif de sortie et le rouleau de support est voisine de 0,8 mm.

La configuration illustrée par ce mode de réalisation permet une efficacité encore améliorée dans le décollement de la couche limite d'air située à la surface du film (par rapport à la configuration précédemment décrite en liaison avec la figure 2), et donc une meilleure assurance que l'air véhiculé à la surface du film ne pénétrera pas dans l'enceinte de traitement.

On peut en fait concevoir le dispositif d'entrée de la figure 6 comme une combinaison des dispositifs d'entrée de la figure 1 et de la figure 2 :

- la première fente d'injection, de par sa position en amont du labyrinthe, tend à diriger le gaz vers l'amont et donc à repousser les entrées d'air ;
- la seconde fente d'injection, de par sa position en aval du labyrinthe, tend à diriger le gaz vers l'aval et donc à remplir de gaz l'enceinte.

Afin de mesurer l'efficacité de ce dernier mode de réalisation, des expérimentations sur le contrôle d'atmosphère dans une enceinte équipée

de dispositifs d'entrée/sortie tels que ceux illustrés en liaison avec les figures 6 et 7 ont été effectuées. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

Vitesse du film (m/min)	100	150	200	250
Débit d'azote fente N°1 (Normaux m <sup>3</sup> /h)	10	10	10	10
Débit d'azote fente N°2 (Normaux m <sup>3</sup> /h)	10	10	10	10
Débit d'azote fente N°3 (Normaux m <sup>3</sup> /h)	25	35	50	62
Débit total (Normaux m <sup>3</sup> /h)	45	55	70	82
Débit total (Normaux litres/m <sup>2</sup> )	5,8	4,7	4,5	4,2
Teneur O <sub>2</sub> (ppm)	39	34	32	26

Les fentes N°1 et 2 correspondent à celles du dispositif d'entrée, tandis que la fente N° 3 correspond à celle du dispositif de sortie.

On note que sur le tableau on a indiqué les débits à la fois en Normaux m<sup>3</sup>/h (comme c'est traditionnel) et en Normaux litres/m<sup>2</sup> de film traité pour pouvoir continuer la comparaison avec les résultats présentés précédemment.

Les résultats montrent que grâce à l'équipement des figures 6 et 7, des traitements sous irradiation UV peuvent être effectués dans une atmosphère inerte d'azote contenant moins de 40 ppm d'oxygène, quelque soit la vitesse, avec un débit total d'azote compris entre 4,2 et 5,8 Normaux



litres/m<sup>2</sup> (donc en général inférieur aux débits requis dans le cadre du mode de réalisation de la figure 2).

Dans ce qui précède, l'invention a tout particulièrement été illustrée à l'aide d'exemples mettant en œuvre de l'azote, mais il faut noter que l'on peut, sans sortir à aucun moment du cadre de la présente invention, utiliser d'autres gaz ou mélanges gazeux, et notamment l'argon, le CO<sub>2</sub>, l'hélium ou encore leurs mélanges.

On peut même indiquer que l'on utilisera préférentiellement le CO<sub>2</sub> ou les mélanges comportant du CO<sub>2</sub> puisque l'on a constaté que lorsque l'on utilise du CO<sub>2</sub> (par rapport à de l'azote) :

- on peut réduire le débit de gaz à mettre en œuvre pour une même performance de teneur résiduelle en oxygène dans l'enceinte ;
- que pour un même débit de gaz on réduit la teneur résiduelle en oxygène obtenue dans l'enceinte.

De tels résultats sont probablement à relier à la densité du CO<sub>2</sub> qui est supérieure à celle de l'azote.

## **REVENDEICATIONS**

1. Installation dans laquelle est réalisée une opération de réticulation d'un enduit tel qu'une encre ou un vernis par rayonnement Ultra Violet ou par faisceau d'électrons, en présence d'un mélange gazeux à teneur résiduelle en oxygène contrôlée, l'installation comprenant une enceinte qui comprend une ou plusieurs lampes UV ou une source d'électrons accélérés, nécessaires à la réalisation de l'opération de réticulation, se caractérisant en ce qu'elle comporte un dispositif d'entrée attenant à l'enceinte comprenant au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un système de labyrinthe, des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux et un canal.

2. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte un dispositif de sortie attenant à l'enceinte et constitué d'au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un canal (« canal de sortie »), des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux, et un moyen de création d'une perte de charge tel qu'un profilé lisse, la distance entre le profilé lisse et la surface de l'enduit étant inférieure à la hauteur dudit canal.

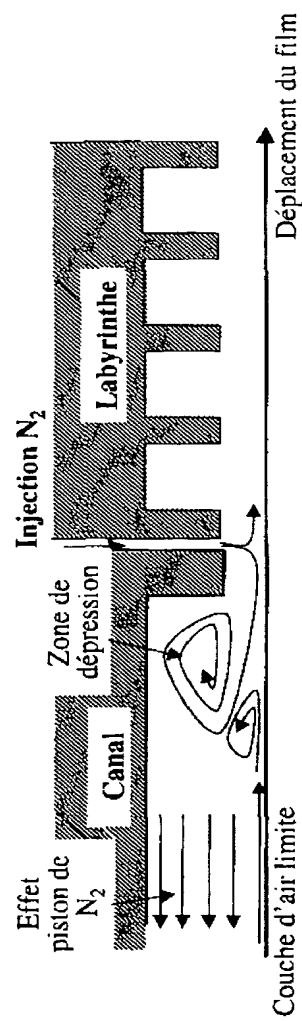
3. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte un dispositif de sortie attenant à l'enceinte et constitué d'au moins les trois composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter : un canal, des moyens pour injecter un gaz inerte en formant un couteau gazeux et un système de labyrinthe.

4. Installation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit dispositif d'entrée comprend au moins les cinq composants suivants, vus successivement par le produit défilant à traiter :

un canal, une 1ere fente d'injection de gaz, un labyrinthe, une 2d fente d'injection de gaz, suivie d'un second canal.

5. Installation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdits moyens pour injecter du gaz inerte en formant un couteau gazeux comprennent une fente d'injection de gaz à parois planes débouchant à l'intérieur du dispositif d'entrée ou de sortie concerné.

6. Installation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport entre la longueur et la hauteur d'au moins l'un desdits canaux est au moins égal à 3, préférentiellement au moins égal à 6.



**Figure 1**

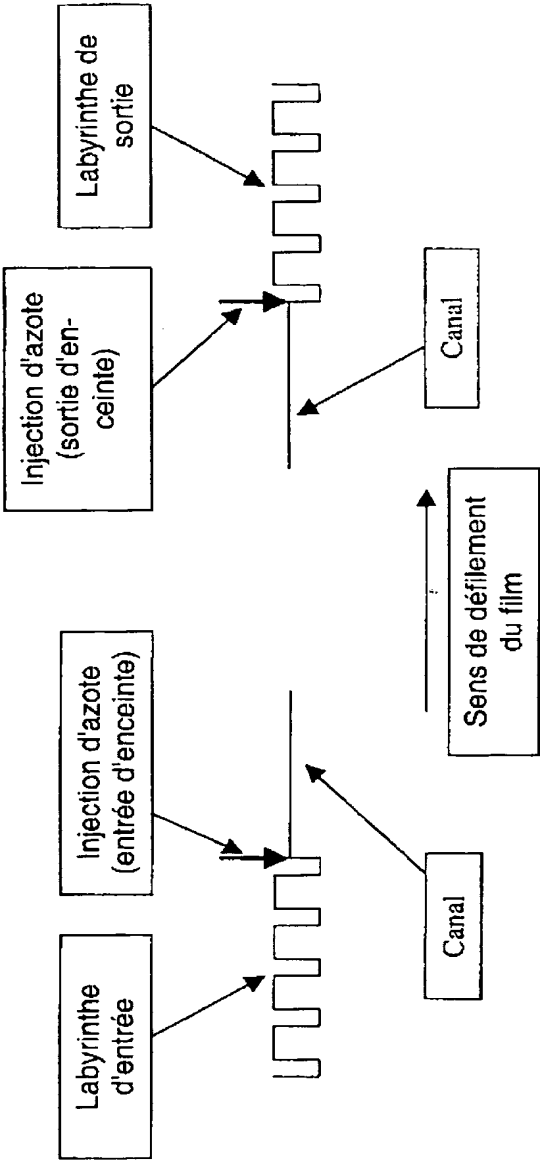
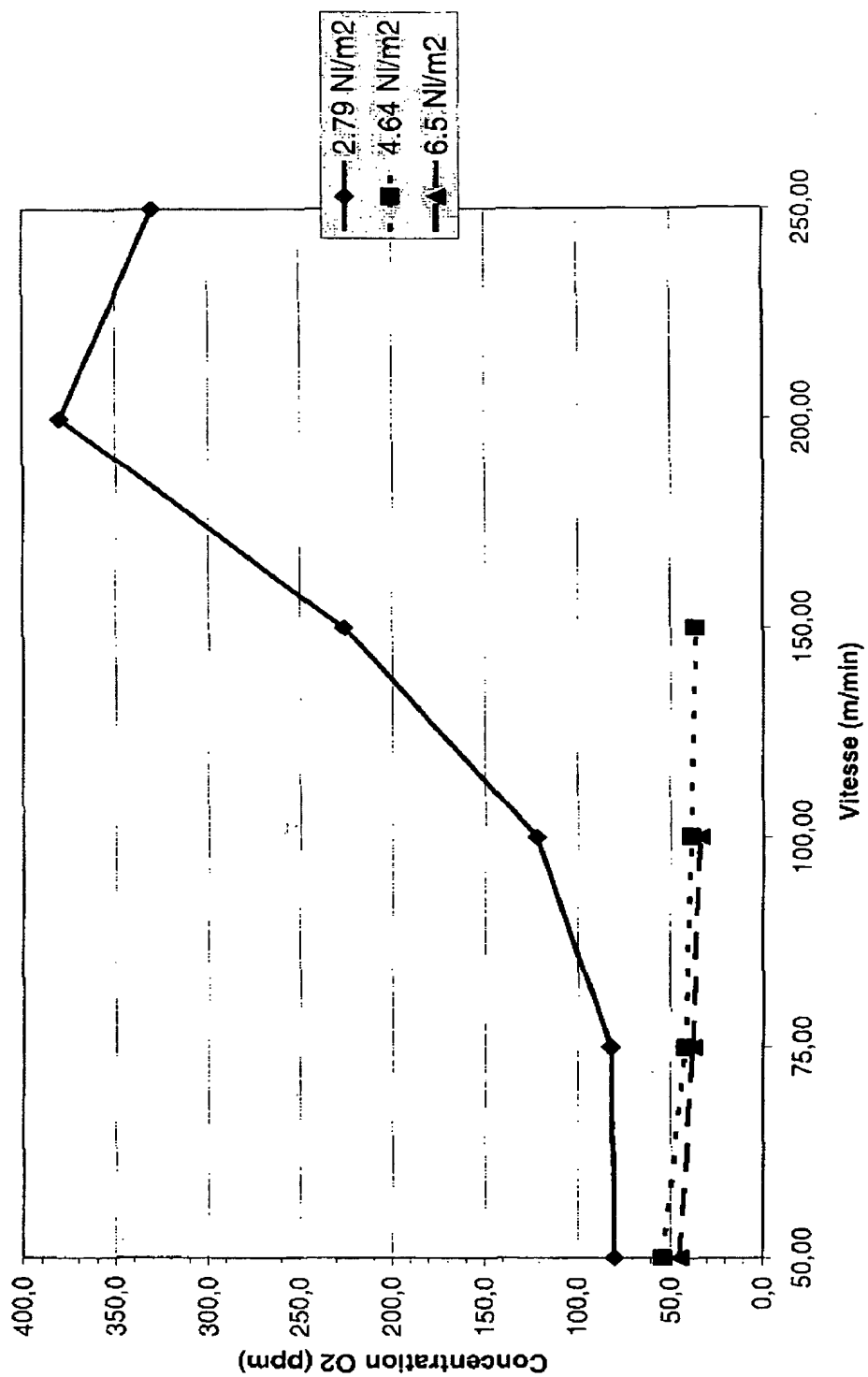
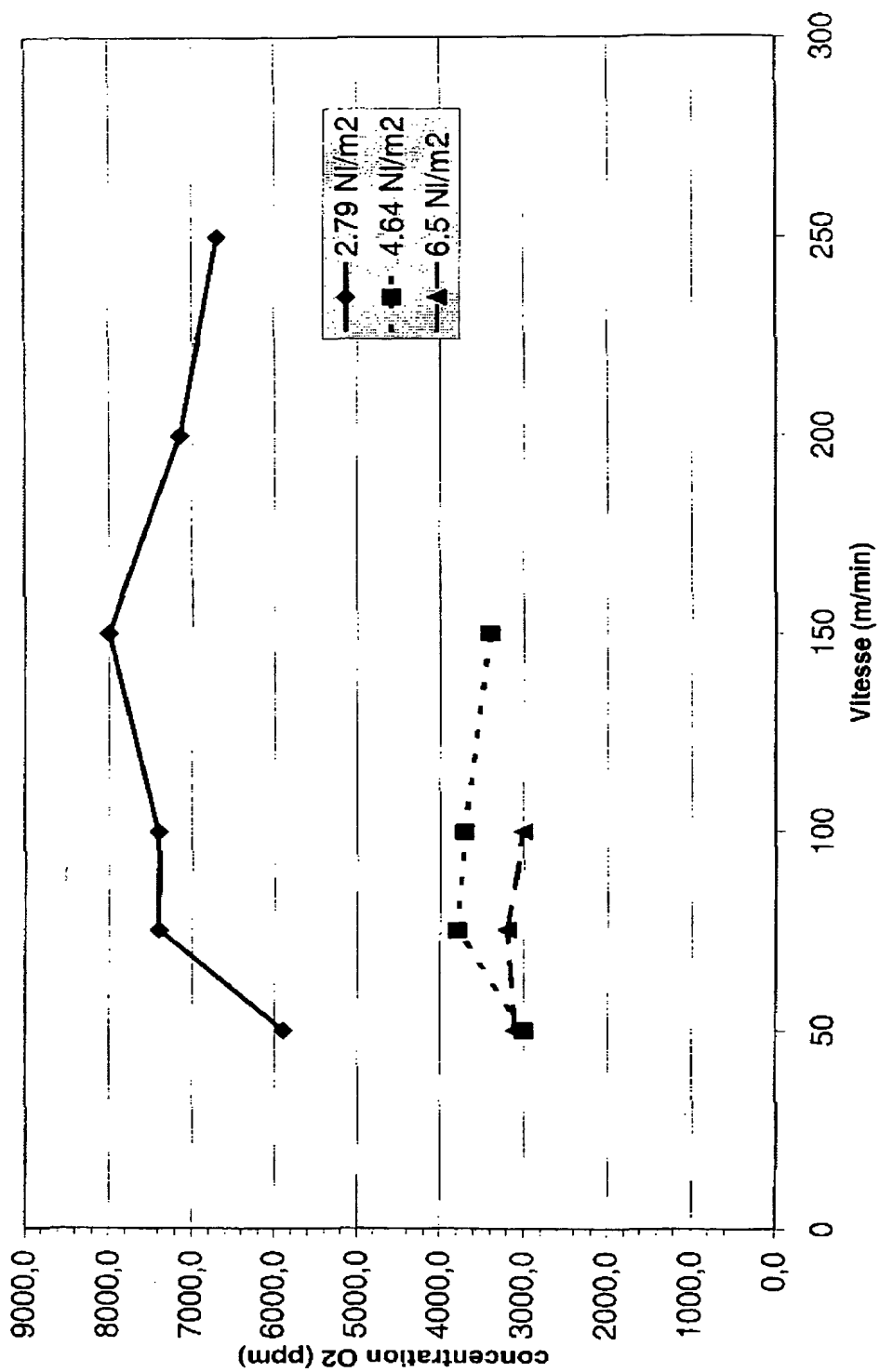


Figure 2

3/7

**Figure 3**

4/7

Figure 4

5/7

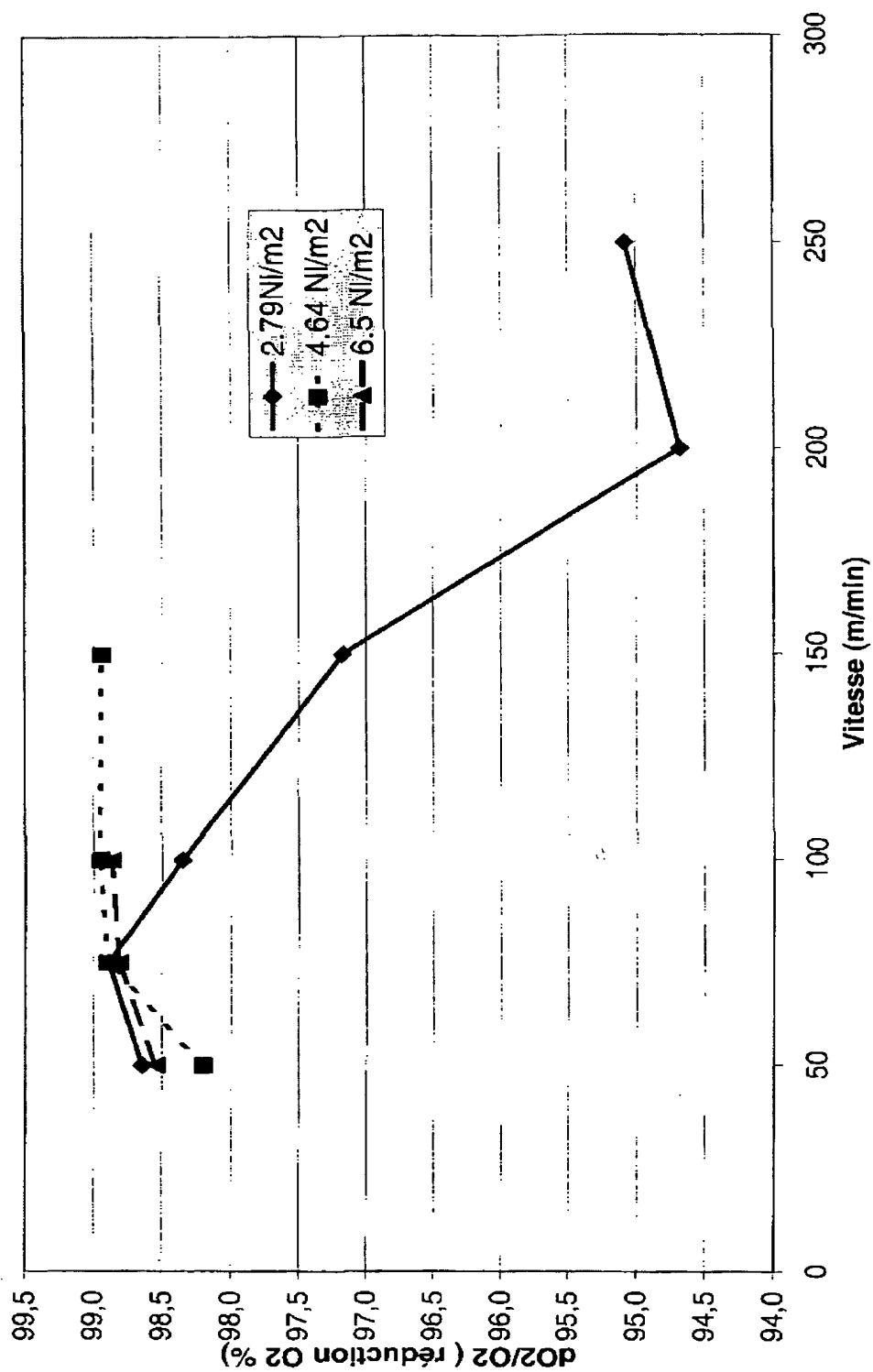
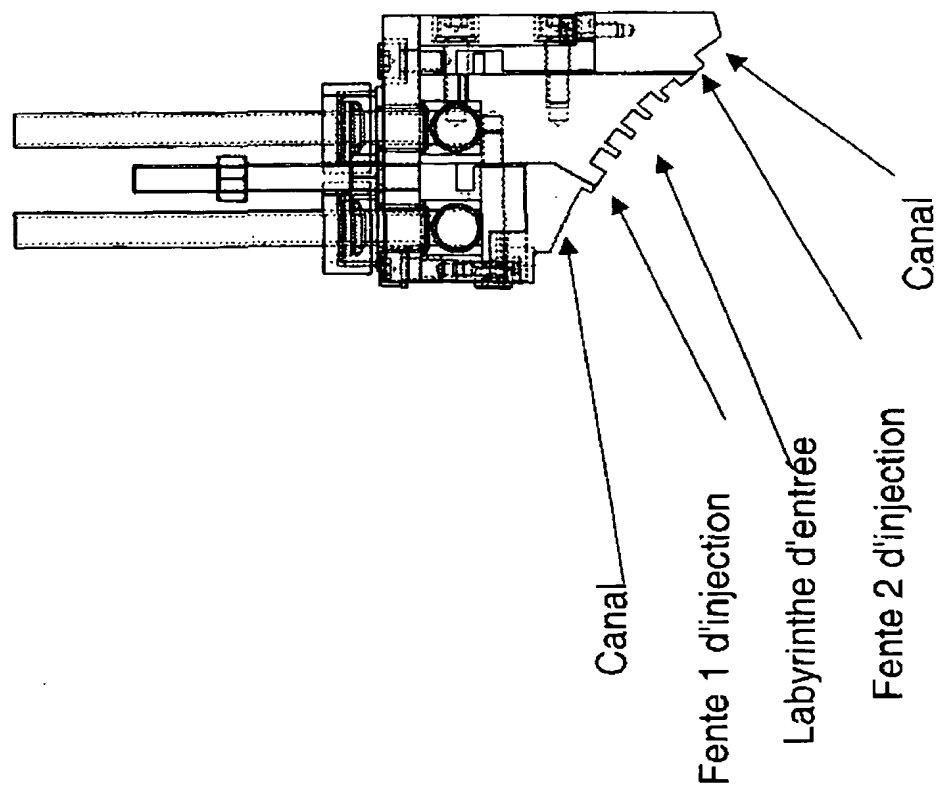
**Figure 5**



Figure 6



7/7

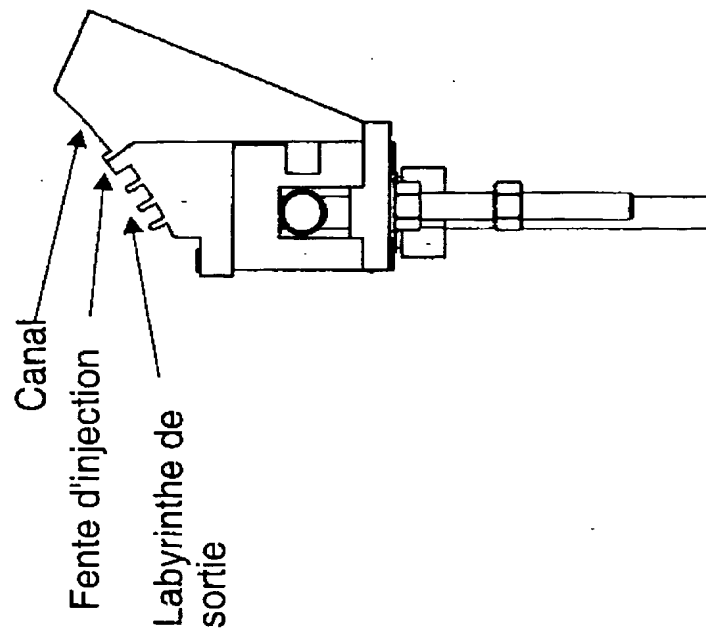


Figure 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B05D3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D F26B C23C B41F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/40738 A (SOFTAL ELECTRONIC ERIK BLUMENF ; AIR LIQUIDE (FR)) 23 May 2002 (2002-05-23) cited in the application page 3, line 26 - page 5, line 5 page 10, line 20 - page 11, line 21 page 15, line 23 - page 16, line 24 claims 2,3,5; figure 2	1
A	US 4 606 137 A (WHIPPLE RODGER E) 19 August 1986 (1986-08-19) column 6, line 26 - column 7, line 12 figure 7	1
A	FR 771 362 A (DELAS) 6 October 1934 (1934-10-06) page 2, line 41 - line 48 figure 2	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2005

Date of mailing of the international search report

07/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slembrouck, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050040

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 35 01 684 A (AGA GAS GMBH) 24 July 1986 (1986-07-24) page 17, line 32 - page 18, line 6 figure 3 -----	1
A	FR 1 330 283 A (HOLWEG CONST MEC) 21 June 1963 (1963-06-21) figures -----	1
A	GB 713 612 A (PETRUS VIAL) 11 August 1954 (1954-08-11) figure 2 -----	1
A	US 4 411 075 A (BLAUDSZUN BERND) 25 October 1983 (1983-10-25) figures -----	1
A	US 4 622 762 A (REED COLIN M) 18 November 1986 (1986-11-18) figure 1 -----	1
A	US 4 135 098 A (TROUE HARDEN H) 16 January 1979 (1979-01-16) figure 1 -----	1
A	US 6 185 840 B1 (BOLTE GEORG ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) figure 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050040

Information on patent family members

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0240738	A	23-05-2002	FR 2816726 A1	17-05-2002
			AU 2375302 A	27-05-2002
			BR 0115420 A	21-10-2003
			EP 1348039 A2	01-10-2003
			WO 0240738 A2	23-05-2002
			JP 2004514062 T	13-05-2004
			US 2002057999 A1	16-05-2002
US 4606137	A	19-08-1986	AT 57727 T	15-11-1990
			CA 1273195 A1	28-08-1990
			DE 3675048 D1	29-11-1990
			EP 0196107 A2	01-10-1986
			FI 861163 A	29-09-1986
			JP 2074964 C	25-07-1996
			JP 7099306 B	25-10-1995
			JP 61256175 A	13-11-1986
FR 771362	A	06-10-1934	NONE	
DE 3501684	A	24-07-1986	DE 3501684 A1	24-07-1986
FR 1330283	A	21-06-1963	NONE	
GB 713612	A	11-08-1954	NONE	
US 4411075	A	25-10-1983	DE 3038791 A1	13-05-1982
			AT 380949 B	25-07-1986
			AT 406281 A	15-12-1985
			AU 539780 B2	18-10-1984
			AU 7544081 A	22-04-1982
			BE 890710 A1	01-02-1982
			CH 654097 A5	31-01-1986
			DK 453581 A	15-04-1982
			ES 8207337 A1	01-12-1982
			FI 812805 A ,B,	15-04-1982
			FR 2492075 A1	16-04-1982
			GB 2089487 A ,B	23-06-1982
			NL 8104466 A	03-05-1982
			NO 813462 A ,B,	15-04-1982
			SE 8106079 A	15-04-1982
US 4622762	A	18-11-1986	AT 38557 T	15-11-1988
			DE 3566157 D1	15-12-1988
			EP 0154537 A2	11-09-1985
			GB 2155514 A ,B	25-09-1985
			JP 60213782 A	26-10-1985
US 4135098	A	16-01-1979	AU 511287 B2	07-08-1980
			AU 3033177 A	10-05-1979
			BE 860509 A1	05-05-1978
			CA 1100904 A1	12-05-1981
			DE 2749439 A1	11-05-1978
			DK 492377 A	06-05-1978
			ES 463846 A1	16-06-1978
			ES 465054 A1	01-09-1978
			FR 2370071 A1	02-06-1978
			GB 1591442 A	24-06-1981
			IT 1090430 B	26-06-1985

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050040

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4135098	A		JP 1044775 C	30-04-1981
			JP 53063786 A	07-06-1978
			JP 55037949 B	01-10-1980
			NL 7712191 A	09-05-1978
			NO 773792 A ,B,	08-05-1978
			SE 438107 B	01-04-1985
			SE 7712490 A	05-05-1978
			SU 803851 A3	07-02-1981
			ZA 7706207 A	28-06-1978
<hr/>				
US 6185840	B1	13-02-2001	AT 186857 T	15-12-1999
			CA 2220108 A1	07-11-1996
			DE 59603722 D1	30-12-1999
			WO 9634700 A1	07-11-1996
			EP 0830217 A1	25-03-1998
			JP 11504850 T	11-05-1999
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem... Internationale No

PCT/FR2005/050040

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B05D3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B05D F26B C23C B41F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 02/40738 A (SOFTAL ELECTRONIC ERIK BLUMENF ; AIR LIQUIDE (FR)) 23 mai 2002 (2002-05-23) cité dans la demande page 3, ligne 26 - page 5, ligne 5 page 10, ligne 20 - page 11, ligne 21 page 15, ligne 23 - page 16, ligne 24 revendications 2,3,5; figure 2	1
A	US 4 606 137 A (WHIPPLE RODGER E) 19 août 1986 (1986-08-19) colonne 6, ligne 26 - colonne 7, ligne 12 figure 7	1
A	FR 771 362 A (DELAS) 6 octobre 1934 (1934-10-06) page 2, ligne 41 - ligne 48 figure 2	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stembrouck, I

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No

PCT/FR2005/050040

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 35 01 684 A (AGA GAS GMBH) 24 juillet 1986 (1986-07-24) page 17, ligne 32 - page 18, ligne 6 figure 3 -----	1
A	FR 1 330 283 A (HOLWEG CONST MEC) 21 juin 1963 (1963-06-21) figures -----	1
A	GB 713 612 A (PETRUS VIAL) 11 août 1954 (1954-08-11) figure 2 -----	1
A	US 4 411 075 A (BLAUDSZUN BERND) 25 octobre 1983 (1983-10-25) figures -----	1
A	US 4 622 762 A (REED COLIN M) 18 novembre 1986 (1986-11-18) figure 1 -----	1
A	US 4 135 098 A (TROUE HARDEN H) 16 janvier 1979 (1979-01-16) figure 1 -----	1
A	US 6 185 840 B1 (BOLTE GEORG ET AL) 13 février 2001 (2001-02-13) figure 1 -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050040

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0240738	A	23-05-2002	FR 2816726 A1	17-05-2002
			AU 2375302 A	27-05-2002
			BR 0115420 A	21-10-2003
			EP 1348039 A2	01-10-2003
			WO 0240738 A2	23-05-2002
			JP 2004514062 T	13-05-2004
			US 2002057999 A1	16-05-2002
US 4606137	A	19-08-1986	AT 57727 T	15-11-1990
			CA 1273195 A1	28-08-1990
			DE 3675048 D1	29-11-1990
			EP 0196107 A2	01-10-1986
			FI 861163 A	29-09-1986
			JP 2074964 C	25-07-1996
			JP 7099306 B	25-10-1995
			JP 61256175 A	13-11-1986
FR 771362	A	06-10-1934	AUCUN	
DE 3501684	A	24-07-1986	DE 3501684 A1	24-07-1986
FR 1330283	A	21-06-1963	AUCUN	
GB 713612	A	11-08-1954	AUCUN	
US 4411075	A	25-10-1983	DE 3038791 A1	13-05-1982
			AT 380949 B	25-07-1986
			AT 406281 A	15-12-1985
			AU 539780 B2	18-10-1984
			AU 7544081 A	22-04-1982
			BE 890710 A1	01-02-1982
			CH 654097 A5	31-01-1986
			DK 453581 A	15-04-1982
			ES 8207337 A1	01-12-1982
			FI 812805 A ,B,	15-04-1982
			FR 2492075 A1	16-04-1982
			GB 2089487 A ,B	23-06-1982
			NL 8104466 A	03-05-1982
			NO 813462 A ,B,	15-04-1982
			SE 8106079 A	15-04-1982
US 4622762	A	18-11-1986	AT 38557 T	15-11-1988
			DE 3566157 D1	15-12-1988
			EP 0154537 A2	11-09-1985
			GB 2155514 A ,B	25-09-1985
			JP 60213782 A	26-10-1985
US 4135098	A	16-01-1979	AU 511287 B2	07-08-1980
			AU 3033177 A	10-05-1979
			BE 860509 A1	05-05-1978
			CA 1100904 A1	12-05-1981
			DE 2749439 A1	11-05-1978
			DK 492377 A	06-05-1978
			ES 463846 A1	16-06-1978
			ES 465054 A1	01-09-1978
			FR 2370071 A1	02-06-1978
			GB 1591442 A	24-06-1981
			IT 1090430 B	26-06-1985

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/050040

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4135098	A	JP 1044775 C	30-04-1981
		JP 53063786 A	07-06-1978
		JP 55037949 B	01-10-1980
		NL 7712191 A	09-05-1978
		NO 773792 A , B,	08-05-1978
		SE 438107 B	01-04-1985
		SE 7712490 A	05-05-1978
		SU 803851 A3	07-02-1981
US 6185840	B1	ZA 7706207 A	28-06-1978
		AT 186857 T	15-12-1999
		CA 2220108 A1	07-11-1996
		DE 59603722 D1	30-12-1999
		WO 9634700 A1	07-11-1996
		EP 0830217 A1	25-03-1998
		JP 11504850 T	11-05-1999